



TITLE:

化学反応と拡散(秩序形成の初期過程におけるスケーリング則と非平衡熱力学,研究会報告)

AUTHOR(S):

青野, 修

CITATION:

青野, 修. 化学反応と拡散(秩序形成の初期過程におけるスケーリング則と非平衡熱力学,研究会報告). 物性研究 1985, 43(5): 218-220

ISSUE DATE:

1985-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91513>

RIGHT:

化学反応と拡散

自治医科大学 物理学教室

青野 修

§1 序

物質界の現象は、すべてエントロピーが生成される向きに進む。生物も物質だけから成り立っているかぎり、生命現象も物質界の法則に従っているはずである。ここでは、非平衡の熱力学を用いて、生命現象に関連の深い促進輸送と能動輸送とについて考えてみる。

§2 現象方程式

この節では、理論の出发点となる方程式について述べる。¹⁾

温度一様な系で、拡散と化学反応が起る場合、エントロピー生成率のは

$$\sigma T = -\sum_i \nabla \mu_i \cdot J_i + \sum_c I_c A_c \quad (1)$$

と表わされる。ここで σ は単位時間・単位体積あたりのエントロピー生成量、 T は熱力学的温度、 μ_i は成分 i の化学ポテンシャル、 J_i は成分 i の流束、 I_c は化学反応 c の進行速度、 A_c は化学反応 c の親和力である。熱平衡状態では、右辺の量はすべて消える。

流束 J_i と化学反応の進行速度 I_c を熱力学的流れ、 $-\nabla \mu_i$ と A_c を熱力学的力と呼ぶ。流れは力によって生じると考え、力と流れは線形関係

$$-\nabla \mu_i = \sum_j L_{ij} J_j + \sum_c \Lambda_{ic} A_c \quad (2)$$

$$I_c = \sum_i \Lambda_{ci} J_i + \sum_d K_{cd} A_d \quad (3)$$

を仮定する。これを現象(論的)方程式と呼ぶ。現象(論的)係数 L_{ij} は2階のテンソルまたはスカラ、 Λ_{ic} と Λ_{ci} はベクトル、 K_{cd} はスカラである。これらの係数は、系の平衡状態の性質によって定まる。一般に、オンサガーの相反関係

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (4)$$

$$K_{cd} = K_{dc} \quad (5)$$

$$\Lambda_{ic} = -\Lambda_{ci} \quad (6)$$

を満たす。関係(6)は筆者らによって証明された。²⁾

等方的な系では、系の平衡状態の量で定まるベクトルは存在しないので $\Lambda_{ic} = 0$ である。しかし、非局所結合の理論³⁾によれば、次のような式を仮定できる：^{2,4)}

$$-\nabla \mu_i = \sum_j L_{ij} J_j + \sum_c \lambda_{ic} \nabla A_c \quad (7)$$

$$I_c = \sum_i \lambda_{ci} \nabla \cdot J_i + \sum_d K_{cd} A_d \quad (8)$$

これらの式は、ある場所における流れが異なる場所における力にも依存するとして、導かれた。右辺の現象係数はすべてスカラーであり、相反関係 (4) (5) および

$$\lambda_{12} = \lambda_{21} \quad (9)$$

が成り立つ。²⁾

化学反応についての線形関係が成り立つのは、極めて熱平衡に近い場合に限られる。従って、生命現象に非平衡の熱力学を適用するときには、化学反応を線形近似ではなく、実際の反応に即して取り扱わなければならない。⁵⁾

§3 促進輸送

溶剤が平板状の膜で仕切られ、両側の溶剤の濃度が異なるとき、濃い側から薄い側へ溶質が流れる。溶質 X_1 が膜中の物質 X_2 と複合体を作り、この複合体を輸送されるとき、溶質の輸送は促進される。物質 X_2 を担体という。このような物質の輸送を、線形近似の範囲で取り扱う。⁶⁾

膜中で、各成分の拡散流束と化学ポテンシャルの関係も、式 (2) で変換係数を無視し、記号を簡単にして

$$\begin{aligned} -\nabla \mu_1 &= L_1 J_1 \\ -\nabla \mu_2 &= -L_2 J_2 \\ -\nabla \mu_3 &= L_3 J_3 \end{aligned} \quad (10)$$

とする。添字 1 2 3 は、それぞれ、溶質 X_1 、担体 X_2 と複合体に対応する。現象係数は膜中で一様であるとする。化学反応の親和力 A は

$$A = \mu_1 + \mu_2 - \mu_3$$

であり、反応速度 I は A に比例するものとする：

$$I = KA. \quad (11)$$

反応速度と拡散流束は、定常状態で次式を満たす：

$$-\nabla \cdot J_1 = -\nabla \cdot J_2 = \nabla \cdot J_3 = I. \quad (12)$$

担体と複合体は膜の外に出ないので、膜の両側面上で $J_2 = J_3 = 0$ である。したがって、 $\nabla \mu_2 = \nabla \mu_3 = 0$ でなければならない。この境界条件によって、膜を透過する溶質の流束は

$$J_1 = -\frac{\Delta \mu_1}{2hL_1} \left[\frac{L_1 + L_2 + L_3}{\frac{L_1 \tanh \kappa h}{\kappa h} + L_2 + L_3} \right] \quad (13)$$

と求められる。ここで、 $2h$ は膜の厚さ、 $\Delta \mu_1$ は膜の両側での溶質の化学ポテンシャルの差、 $\kappa^2 = (L_1 + L_2 + L_3)K$ である。角括弧の中の因子は、流束の増加倍率を表わし、 $\kappa \neq 0$ ならば 1 より大きいので、膜中に担体があれば、膜透過は促進される。また、現象係数の性質によって、輸送される溶質の濃度と比べ、担体と複合体の濃度が大きい程、増加倍率は大きくなる。このような現象は、実際に生体内で観測されている。¹⁾

§4 能動輸送のモデル

化学反応によつて、物質が化学ポテンシャルの勾配に逆らつて流れる場合があることを示す。生体中の能動輸送現象を説明するための一つの試みである。⁶⁾

一様な系で、単分子反応



が起きている場合を考える。現象方程式は、できるだけ簡単な場合を考え

$$\begin{aligned} -\nabla \mu_1 &= L J_1 - \lambda \nabla A \\ -\nabla \mu_2 &= L J_2 + \lambda \nabla A \\ I &= K A - \lambda \nabla \cdot J_1 + \lambda \nabla \cdot J_2 \end{aligned} \quad (15)$$

とする。化学反応 (14) の親和力 A は

$$A = \mu_1 - \mu_2 \quad (16)$$

である。

溶媒は全体として静止しているものとする。

$$J_1 + J_2 = 0 \quad (17)$$

であるから

$$\nabla \mu_1 + \nabla \mu_2 = 0 \quad (18)$$

となる。これらを用いて (15) から A を消去すれば

$$\begin{aligned} L J_1 &= -(1 - 2\lambda) \nabla \mu_1 \\ L J_2 &= -(1 - 2\lambda) \nabla \mu_2 \end{aligned} \quad (19)$$

が得られる。従つて、 $\lambda > 1/2$ のとき、溶質は両方とも化学ポテンシャルの勾配に逆らつて流れる。

もし、化学反応と拡散との熱力学的結合がなければ $\lambda \leq 1/2$ でなければならぬ。しかし (15) で表わされるような結合が存在するので、交差係数 λ は任意の値をもつことができるのである。ただし、この側では、反応速度が速く、溶質の蓄積は起こらない。反応と拡散との交差係数 λ の値については、実験的にも理論的にも分かっていない。現在、具体的な反応に基づいて係数 λ の値の計算を試みている。

- 1) A. カチャルスキー, P.F. カラン (青野他訳): 生物物理学における非平衡の熱力学, ささぎ書房, 東京 (1975).
- 2) O. Aono, Y. Katayama: J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 1332.
- 3) O. Aono: J. Stat. Phys. 5 (1972) 113.
- 4) O. Aono: J. Stat. Phys. 13 (1975) 331.
- 5) G. Nicolis, I. Prigogine: Self-Organization in Nonequilibrium Systems, John Wiley, New York (1977).
- 6) 青野 修: 膜 2 (1977) 22.